

51

Int. Cl.:

C 07 c, 33/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 19/02

10

11

21

22

43

44

# Auslegeschrift 1 768 877

Aktenzeichen: P 17 68 877.6-42

Anmeldetag: 10. Juli 1968

Offenlegungstag: —

Auslegungstag: 26. August 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acetylenalkoholen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Pasedach, Heinrich, Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Himmele, Walter, Dr., 6909 Walldorf;  
Vogel, Ludwig, Dipl.-Ing., 6710 Frankenthal;  
Weinerth, Klaus, Dr., 6700 Ludwigshafen

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT 1 768 877

BEST AVAILABLE COPY

Acetylenalkohole sind technisch wichtige Substanzen, da sie als Schlafmittel, Korrosionsschutzmittel und insbesondere als Ausgangsstoffe für Riechstoffe und die Herstellung von Vitamin A und Vitamin E Verwendung finden.

Die Umsetzung von Acetylen mit Aldehyden oder Ketonen ist in zahlreichen Literaturstellen beschrieben, von denen beispielsweise J. org. Chem., 28, S. 1740 bis 1743 (1963); J. org. Chem., 27, S. 279 (1962); J. org. Chem., 27, S. 1498 bis 1504 (1962), erwähnt seien.

Mit Ausnahme der niedermolekularen Aldehyde Formaldehyd und Acetaldehyd, die am wirtschaftlichsten nach W. R e p p e mit Schwermetallacetyliden als Katalysator äthinyliert werden, verwendet man zur Herstellung basische Kondensationsmittel.

Unter bestimmten Bedingungen gelingt es sogar, die Umsetzung auch bei Verwendung von katalytischen Mengen basischer Kondensationsmittel durchzuführen.

Man verwendet allgemein wasserfreie Lösungsmittel mit hohem Acetylenlösungsvermögen. Dabei wird die Äthinylierung durch Anwendung von Acetylen unter erhöhtem Druck gefördert.

Bei den beschriebenen Verfahren rührt aber die Umsetzung immer nur zu einem Gleichgewicht, so daß die eingesetzten Carbonylverbindungen nie vollständig umgesetzt werden.

In manchen Fällen, insbesondere bei der Äthinylierung von niedermolekularen stabilen Ketonen ist eine unvollkommene Umsetzung allerdings nicht sehr nachteilig, da die Siedepunkte der Ausgangscarbonylverbindungen sich von den entsprechenden Acetylenalkoholen beträchtlich unterscheiden und Ausgangs- und Endprodukte leicht durch Destillation getrennt werden können.

Dies ist aber nicht der Fall für das Reaktionsgemisch bei der Äthinylierung von Carbonylverbindungen mit höherem Molgewicht, da der Siedepunkt der Acetylenalkohole mit 10 und mehr Kohlenstoffatomen sich nur wenig von dem der Ausgangscarbonylverbindungen unterscheidet und eine Trennung durch Destillation oft nicht möglich ist.

Die Bedingungen eines hohen Umsatzes sind durch ein Verfahren erfüllt, das aus der USA.-Patentschrift 2 973 390 und Ind. and Eng. Chem., Process Design and Development, Vol. 1, Nr. 2, April 1962, S. 137 bis 141, bekannt ist. Dort ist beschrieben, daß man im Falle der Herstellung von Äthinylohexanol und dessen Homologen einen hohen Umsatz erzielt, wenn man die Umsetzung unter Ausschluß einer Gasphase und bei Drücken oberhalb 68 atü ausführt, indem das Acetylen nicht gasförmig, sondern als Lösung zugegeben wird. Wie aus der genannten Patentschrift hervorgeht, eignet sich dieses Verfahren nicht für andere Acetylenalkohole. Es hat zudem den Nachteil, daß Lösungen des Acetylen bereitet werden müssen und sehr hohe Drücke erforderlich sind.

Aber auch bei der Aufarbeitung des Umsetzungsgemisches niedermolekularer Ketone und Aldehyde lassen sich oft Verluste an nicht umgesetzten Komponenten nicht vermeiden.

Es wurde nun ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acetylenalkoholen durch Umsetzung von Ketonen oder Aldehyden mit Acetylen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart suspendierter basischer Kondensationsmittel unter erhöhtem Acetylendruck gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Suspension von etwa äquimolaren Mengen des basischen Kondensationsmittels in einem

unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel gleichzeitig und kontinuierlich mit dem Keton oder Aldehyd und inertgasfreiem gasförmigem Reinacetylen in den Reaktionsraum unter Rühren bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 80°C in dem Maße einpreßt, daß ein Druck im Bereich von 5 bis 26 atü eingehalten wird und das Umsetzungsgemisch kontinuierlich abführt.

Aus Sicherheitsgründen empfiehlt es sich hierbei, dafür zu sorgen, daß sich keine Gasphase im Reaktionsraum ausbildet.

Auch darf aus Sicherheitsgründen bei der technischen Herstellung von Acetylenalkoholen die Acetylenkonzentration nicht unbegrenzt erhöht werden.

Das basische Kondensationsmittel wird vorzugsweise in der 0,9- bis ~ 2,0fachen molaren Menge, bezogen auf die Carbonylverbindungen, angewandt.

Als unter den Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel kommen für Acetylenreaktionen an sich bekannte Lösungsmittel in Betracht, die gegenüber den verwendeten alkalischen Kondensationsmitteln beständig sind und nicht mit Acetylen, den Acetylenalkoholen und den Carbonylverbindungen reagieren. Demgemäß kommen z. B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren Chlorierungsprodukte wie Hexan, Heptan, Oktan, Benzol, Toluol oder Chlorbenzol in Betracht. Ferner sind sauerstoffhaltige hydroxylgruppenfreie Verbindungen wie Äther, Acetale, z. B. Diäthyläther, Dipropyläther, Tetrahydrofuran, Hexamethylenoxid, Dioxan, Methylal oder Dibutylacetyl, zu nennen.

Auch Säureamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und andere Verbindungen, die ein hohes Acetylenlösungsvermögen aufweisen, wie Dimethylsulfoxid, sind geeignet. Diese Lösungsmittel werden möglichst wasserfrei angewandt, und man wählt sie so aus, daß der Siedepunkt des Lösungsmittels sich genügend von dem des Acetylenalkohols unterscheidet, damit eine leichte Trennung des Umsetzungsgemisches möglich ist. Als Lösungsmittel nicht geeignet sind hydroxylgruppenhaltige organische Verbindungen wie Alkohole oder Glykole. Jedoch kann ein geringer Zusatz davon das Suspendieren der Alkaliverbindungen in Lösungsmitteln verbessern. So wird z. B. durch Zusatz weniger Prozente eines niedermolekularen Alkohols (bezogen auf die Lösungsmittelmenge) das Sedimentieren der alkalischen Suspension verzögert.

Als basische Kondensationsmittel kommen anorganische oder organische Basen, insbesondere Alkali-alkoholate, Alkalihydroxide, Alkaliamide oder Alkaliacetylde in Betracht. Diese Stoffe werden fein pulverisiert in den organischen Lösungsmitteln durch wirksame Mischer suspendiert. Die Suspensionen können dann in den Druckreaktor eingepreßt werden, wobei durch geeignete Umpumpvorrichtungen dafür gesorgt werden muß, daß keine Entmischung der Suspension auf dem Wege zur Einpreßpumpe eintritt.

Um die Ausbildung einer Gasphase zu vermeiden, wird inertgasfreies Reinacetylen verwendet. Technisches Reinacetylen steht in der Regel unter einem Druck von 25 bis 28 atü. Es wird in dem Maße in das Reaktionsgefäß eingedrückt, daß keine Acetylenkonzentrationen von mehr als 100 Volumteilen Acetylen pro Volumteil Reaktionsgemisch auftreten. In der Regel herrscht je nach der Löslichkeit des Acety-

lens in dem angewandten Lösungsmittel ein Reaktionsdruck von 5 bis 26 atü.

Im einzelnen führt man die kontinuierliche Umsetzung so aus, daß man Druckbehälter mit Rührwerk verwendet, die durch Innenschlangen oder eine Ummantelung gut kühlbar sind. Besonders geeignet sind zylindrische Rührautoklaven, die mit einer Zulaufleitung für die Suspension des basischen Kondensationsmittels, einer weiteren Zulaufleitung für die Carbonylverbindung, einer Aufpreßleitung für Acetylen sowie einer Austragsleitung für das Umsetzungsgemisch ausgestattet sind. Die Zulaufleitungen und die Austragsleitung sind dabei zweckmäßig an den entgegengesetzten Enden des Rohrautoklavs angebracht. Zu Beginn der Umsetzung wird das Reaktionsgefäß zur Verdrängung der Gasphase vollständig mit Lösungsmittel gefüllt. Dann werden die Carbonylverbindung und die Suspension des basischen Kondensationsmittels in den erforderlichen Mengen kontinuierlich eingepumpt und Reinacetylen aufgepreßt. Der maximale zulässige Reaktionsdruck richtet sich dabei nach der Löslichkeit des Acetylens im jeweils verwendeten Lösungsmittel. Diesen Druck kann man durch Bestimmung des Bunsenkoeffizienten  $\alpha$  der Mischung (Volumen von gasförmigem Acetylen bei 1 ata gelöst in Volumen Reaktionsflüssigkeit) ermitteln.

Die Reaktionstemperatur kann auch vorzugsweise in einem Bereich von 15 bis 65°C liegen. Da die Umsetzung exotherm ist, kann die Temperatur durch Kühlung in den gewünschten Bereichen gehalten werden.

Im Rührautoklav bildet sich meist eine homogene Lösung, die durch ein Druckhalteventil kontinuierlich entspannt werden kann. Deshalb kann der Rührbehälter auch mit einem rohrförmigen Reaktionsgefäß, das ein vollständiges Ausreagieren der Carbonylverbindung gestattet, verbunden werden. Dieses Reaktionsgefäß muß kein Rührsystem enthalten.

Bei dieser Ausführungsform kann oft die Verweilzeit im Rührbehälter erheblich verkürzt werden.

Nach Austrag aus dem Rührautoklav bzw. Nachreaktionsgefäß und Entspannen erhält man das nicht umgesetzte Acetylen in reiner Form, das wieder unmittelbar in den Rührautoklav zurückgeführt werden kann.

Nach dem beanspruchten Verfahren lassen sich die Carbonylverbindungen fast augenblicklich und quantitativ in die entsprechenden Acetylenalkohole überführen. Dies bedeutet, daß in einem Druckbehälter gegebener Größe pro Zeiteinheit nach dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren die 5- bis 10fach größere Menge Acetylenalkohol als in diskontinuierlicher Arbeitsweise hergestellt werden kann. Da man wegen der Ausschaltung der Gasphase stets unter optimalen Acetylenkonzentrationen arbeiten kann, erhält man zudem bessere Ausbeuten und kann außerdem basische Kondensationsmittel einsparen.

Auch die Reaktionswärme läßt sich im kontinuierlichen Betrieb wesentlich leichter abführen. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Verfahren, bei denen die Reaktionswärme durch die dickwandigen Druckbehälter mit Kühlsole abgeführt werden mußte, kann dies beim vorliegenden Verfahren durch Kühlwasser geschehen. Dies wird vor allem dadurch ermöglicht, daß eine höhere Reaktionstemperatur eingestellt werden kann, ohne daß diese eine Verminderung der gelösten Acetylenmenge zur Folge hat.

Acetylen wird als unvermisches Gas eingesetzt. Der nicht umgesetzte Anteil kann im Kreis geführt werden. Der Druck und die Temperatur im Rührbehälter werden durch stetiges Nachpressen von Reinacetylen und durch Kühlung in den erforderlichen Bereichen gehalten.

### Beispiel 1

In einem Rührkessel, der mit einer als Homogenisator wirkenden Kreislumpumpe verbunden ist, wird durch Eintragen von Natriummethylatpulver in wasserfreies Tetrahydrofuran eine etwa 22%ige Suspension hergestellt.

Von der erhaltenen Natriummethylatsuspension werden stündlich mit einer Kolbendosierpumpe, deren Saugventil direkt im Kreislauf zwischen Rührkessel und Homogenisator eingebaut ist, 90 l in einen 160 l fassenden zylinderförmigen, liegend angeordneten Autoklav, der eine Mantelkühlung hat und dessen Rührer als Kühlschlange ausgebildet ist, gepumpt. Die Einführung der Natriummethylatsuspension erfolgt an der einen Stirnseite des zylindrischen Autoklavs. Gleichzeitig werden stündlich 60 l = 52 kg Geranylaceton an derselben Seite in den Autoklav gepumpt und Reinacetylen durch eine Zuleitung an derselben Stirnseite des Autoklavs aufgepreßt.

Die Acetylenzufuhr erfolgt mengengeregt. Pro Stunde werden etwa 21 Nm<sup>3</sup> Acetylen zugeführt. Der Autoklav wird mit einem solchen Druck, im vorliegenden Fall bei 17 atü, betrieben (Austragsventil vom Autoklavendruck gesteuert), daß bei Einhaltung der Autoklavtemperatur von 40 bis 45°C sowie der Zusammensetzung des Zulaufs eine Übersättigung mit Acetylen ausgeschlossen ist.

In jedem Fall darf eine Acetylenaufladung von 100 l pro Liter Reaktionsmischung nicht überschritten werden.

Das Austragsventil befindet sich an der anderen Stirnseite des Autoklavs, die den Einführungsöffnungen für Natriummethylatsuspension, Geranylaceton und Acetylen gegenüberliegt. Durch dieses Druckhalteventil wird das Umsetzungsgemisch in einem Hydrolysierkessel entspannt, in welchem durch Behandlung mit Wasser eine organische Schicht aus Dehydronerolidol in Tetrahydrofuran und eine wäßrige Natronlaugeschicht entsteht.

Die beiden Schichten werden in einem Trenngefäß getrennt und die organische Schicht durch Zugabe von Ameisensäure neutralisiert. Das gelöste Acetylen, das beim Entspannen und Hydrolysieren in Freiheit gesetzt wird, wird einem Gasometer zugeführt und wieder zu erneuter Umsetzung verwendet.

Die organische Schicht destilliert man nach dem Neutralisieren beim Atmosphärendruck oder schwach vermindertem Druck. Dabei wird das Tetrahydrofuran zurückgewonnen. Im Destillierrückstand verbleibt das Dehydronerolidol. Man erhält so stündlich etwa 50 bis 52 kg Dehydronerolidol. Das Produkt kann ohne weitere Reinigung zur Herstellung von Nerolidol verwendet werden.

Das Molverhältnis Natriummethylat zu Geranylaceton beträgt zweckmäßig 1,4 : 1. Bei Verminderung des Natriummethylatanteils steigt der Restketongehalt, und es wird weniger Dehydronerolidol gebildet.

Die Verweilzeit beträgt 60 Minuten. Durch ein Nachreaktionsgefäß, in dem das Reaktionsgemisch

unter vollem Acetylendruck noch 15 Minuten nachreagieren kann, läßt sich der Umsatz noch um einige Prozente verbessern.

Ohne Nachreaktionsgefäß beträgt der Umsatz sowie die Ausbeute an Dehydronerolidol 88 bis 94 %.

Verwendet man an Stelle der Natriummethylatsuspension eine etwa 15 %ige Suspension von Natriumacetylid in Tetrahydrofuran, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen einen Umsatz von 96 bis 99 % und dementsprechend 55 bis 56 kg Dehydronerolidol pro Stunde.

Verwendet man an Stelle von Natriummethylat äquivalente Mengen Kaliumhydroxidpulver in Tetrahydrofuran suspendiert, so muß die Reaktionstemperatur bei +5 bis +10°C gehalten werden, da bei höheren Temperaturen die Bildung von Acetylen-  
glykolen gefördert wird, so daß die Ausbeuten an Dehydronerolidol abnehmen.

Gleichzeitig erfordern die niedrigen Reaktionstemperaturen eine größere Verweilzeit im Reaktionsgefäß, um das Geranylaceton vollständig umzusetzen.

Man pumpt deshalb nur 45 l einer 25 %igen Kaliumhydroxid-Tetrahydrofuransuspension und 30 l Geranylaceton pro Stunde in den Autoklav und hält die Reaktionstemperatur bei +10°C. Die Verweilzeit beträgt dann etwa 2 Stunden.

Man erhält stündlich 26 bis 28 kg Dehydronerolidol.

### Beispiel 2

#### Herstellung von Dehydroisophytol

Wie im Beispiel 1 beschrieben, werden 90 l Natriummethylatsuspension, die aus 22 kg Natriummethylat und Tetrahydrofuran hergestellt wird, stündlich in den Rührautoklav gepumpt. Gleichzeitig werden 82 kg Hexahydrofarnesylaceton sowie 17 Nm<sup>3</sup> Acetylen stündlich dem Autoklav zugeführt. Bei einer Reaktionstemperatur von 35°C und einem Druck von 18 atü erhält man pro Stunde 81,5 kg Dehydroisophytol.

Ersetzt man die 90 l Natriummethylatsuspension durch eine Suspension von Natriumacetylid in Tetrahydrofuran und pumpt 90 l Natriumacetylidmaische, die 17,5 kg Natriumacetylid (aus 8,4 kg Natrium hergestellt) enthält, gleichzeitig mit 82 kg Hexahydrofarnesylaceton pro Stunde in den Autoklav, so erhält man bei einer Reaktionstemperatur von 40°C und einem Druck von 18,5 atü pro Stunde 84 kg Dehydroisophytol.

### Beispiel 3

#### Herstellung von Äthinylnjonol

Wie im Beispiel 1 beschrieben, pumpt man stündlich 60 l einer Natriumacetylidsuspension, die 6,35 kg Natriumacetylid in Tetrahydrofuran enthält, und 17,2 kg  $\beta$ -Ionon sowie ~ 12 Nm<sup>3</sup> Acetylen in den Autoklav und hält die Reaktionstemperatur bei 20 bis 25°C und den Druck bei 14 atü. Nach Hydrolisieren und Abdestillieren des Tetrahydrofurans erhält man stündlich 17,5 kg Äthinylnjonol.

### Beispiel 4

#### Herstellung von äthinyliertem Methylglyoxal-dimethylacetal

Wie im Beispiel 1 beschrieben, pumpt man stündlich 90 l einer aus 79 l Tetrahydrofuran und 16 kg Natriumhydroxid hergestellten Suspension und gleichzeitig 37 kg Methylglyoxal-dimethylacetal sowie 17 Nm<sup>3</sup> Acetylen in den Autoklav. Man hält die Reaktionstemperatur bei 30 bis 35°C und den Druck auf 5 bis 26 atü und erhält stündlich 37 kg äthinyliertes Methylglyoxal-dimethylacetal.

Ersetzt man die Natriumhydroxidsuspension durch eine Natriummethylatsuspension (aus 24 kg Natriummethylatpulver und 79 l Tetrahydrofuran), so erhält man etwa gleiche Ausbeuten.

### Beispiel 5

#### Herstellung von Hexin-l-ol-3

In ähnlicher Weise, wie im Beispiel 1 beschrieben, werden 90 l einer Natriumacetylidsuspension, die 10 kg Natriumacetylid in Tetrahydrofuran suspendiert enthält, stündlich in den Rührautoklav gepumpt. Gleichzeitig werden pro Stunde 15 kg wasserfreier Butyraldehyd sowie 20 Nm<sup>3</sup> Acetylen zugepumpt. Bei einer Reaktionstemperatur von 30°C und einem Druck von 14 atü erhält man stündlich 16,5 kg Hexin-l-ol-(3).

Verwendet man stündlich 90 l einer Natriummethylatsuspension, die 30 kg Natriummethylat in Tetrahydrofuran enthält, und pumpt gleichzeitig 39 kg Butyraldehyd sowie 20 Nm<sup>3</sup> Acetylen in den Autoklav, so erhält man stündlich 37,5 kg Hexin-l-ol-(3).

Wird Kalium-tert.-butylat an Stelle von Natriumacetylid oder Natriummethylat verwendet, so können z. B. mit 0,7 Mol Kalium-tert.-butylat 2 Mol Butyraldehyd mit 65 %iger Ausbeute in Hexin-l-ol-(3) übergeführt werden. Nicht umgesetzter Butyraldehyd kann nicht zurückgewonnen werden.

Dazu pumpt man bei 20°C Reaktionstemperatur stündlich 45 l einer Suspension von 10 kg Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran und gleichzeitig 11 kg Butyraldehyd in den Autoklav. Man erhält stündlich 10 kg Hexinol und etwa 1,1 bis 1,3 kg Rückstand, der aus Kondensationsprodukten des Butyraldehyds besteht.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acetylenalkoholen durch Umsetzung von Ketonen oder Aldehyden mit Acetylen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart suspendierter basischer Kondensationsmittel unter erhöhtem Acetylendruck, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Suspension von etwa äquimolaren Mengen des basischen Kondensationsmittels in einem unter den Reaktionsbedingungen inerten organischen Lösungsmittel gleichzeitig und kontinuierlich mit dem Keton oder Aldehyd und inertgasfreiem gasförmigem Reinacetylen in den Reaktionsraum unter Rühren bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 80°C in dem Maße einpreßt, daß ein Druck im Bereich von 5 bis 26 atü eingehalten wird, und das Umsetzungsgemisch kontinuierlich abführt.